

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01311803
SYNTHETIC SILICA AND ELECTRONIC PART SEALING RESIN COMPOSITION CONTAINING
SAME

PUB. NO.: 59-023403 [JP 59023403 A]
PUBLISHED: February 06, 1984 (19840206)
INVENTOR(s): YOKOGAWA KIYOSHI
KAMIYA KAZUO
YOSHIDA TETSUO
SHIONO MIKIO

APPLICANT(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD [000206] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 57-133249 [JP 82133249]
FILED: July 30, 1982 (19820730)

INTL CLASS: [3] H01B-003/08

JAPIO CLASS: 41.2 (MATERIALS -- Insulating Materials); 14.2 (ORGANIC
CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO KEYWORD: R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭59-23403

⑫ Int. Cl.³
H 01 B 3/08

識別記号 庁内整理番号
6843-5E

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月6日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ 合成シリカおよびこれを含有してなる電子部品封止用樹脂組成物

② 特 願 昭57-133249

② 出 願 昭57(1982)7月30日

② 発明者 横川清
安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

② 発明者 神屋和雄
安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

⑦ 発明者 吉田哲夫

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

⑦ 発明者 塩野巳喜男

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

⑦ 出願人 信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

⑧ 代理人 弁理士 山本亮一

明細書

1. 発明の名称

合成シリカおよびこれを含有してなる電子部品
封止用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 蒸留精製した加水分解し得る基を有するけい素化合物から合成される微粉末シリカを、団粒状または塊状に成形したのち、温度1000～1800℃で焼成してなる合成シリカ
2. 合成シリカが、ウランおよびトリウム含有量が10ppm以下で、かつ平均粒子径1～100μmである特許請求の範囲第1項記載の合成シリカ
3. 蒸留精製した加水分解し得る基を有するけい素化合物が実質的にハロゲン原子を含有しないものである特許請求の範囲第1項に記載の合成シリカ

4. 微粉末シリカが、表面積の大きいものであり、焼成温度が1100～1500℃である特許請求の範囲第1項に記載の合成シリカ

5. 烟硬化性樹脂または熱可塑性樹脂100重量部に、上記特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の合成シリカを50～800重量部添加してなることを特徴とする電子部品封止用樹脂組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成シリカ、特に電子部品封止用樹脂組成物の充填剤として好適とされる合成シリカおよびこれを含有する電子部品封止用樹脂組成物に関するものである。

電子部品は一般にこれをその外部環境から保護するためにセラミックパッケージまたは樹脂などで封止されているが、この封止材料については価格および生産性から合成樹脂組成物が選用されて

いる。この合成樹脂組成物は有機樹脂とシリカを主体とする無機質充填剤とから構成され、この無機質充填剤としては、シリカ系充填剤が最も好ましいものとされ、ほとんどの樹脂封止材料にシリカ系充填剤が利用されている。このシリカ系充填剤は結晶タイプおよび非結晶タイプに大別され、それらは各々一長一短を有し、目的、用途などに応じて使いわけられている。

従来、シリカ系充填剤については、天然の鉱石を精製することなく粉末化したものあるいは天然の鉱石を水洗しふつ酸処理してから温度1000～1800℃で焼結または溶融したのち、粉碎して得られる石英粉が使用されている。

ところが、この種の樹脂組成物で封止された記憶素子については、この樹脂組成物を構成するシリカ系充填剤中に微量含まれているウラン、トリウムなどの放射性元素から放出されるα線によつて、この記憶素子が誤動作を起すという問題が生

- 3 -

した乾式シリカと比較した場合、溶融ガラス化工程が余儀なくされるため、熱エネルギーとして多量の水素および酸素が必要でありコスト高となるほか、合成石英インゴットはガラス化していることから非常に硬く微粉碎化が困難であり、また微粉碎化時においては異物の混入や汚染等を避けることができないという不利益がある。

即ち、電子部品封止用IC好適とされる高充填可能な高純度シリカは現在のところ存在せず入手が不可能とされている。

本発明はこれらの不利を解決することのできる電子部品封止用樹脂組成物として使用することのできる合成シリカとこれを含有してなる電子部品封止用樹脂組成物に関するものであり、これは蒸留精製した加水分解し得る基を有するけい素化合物から合成される微粉末シリカを、団粒状または塊状に成形したのち、温度1000～1800℃で焼成してなる合成シリカに関する第1発明と、

- 5 -

じているため、この解決が望まれている。そのためこの記憶素子封止用樹脂組成物に使用するシリカ系充填剤を現在市販されている各種の合成シリカ、例えば四塩化けい素を火炎加水分解して得られる乾式シリカ、水和けい酸ナトリウムを塩酸で中和することにより合成される湿式シリカなどを使用することも検討されたが、これらはいずれもその平均粒子径が μ 以下のオーダーの微粒子で比表面積(BET法)も $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上あり、このようなものは有機樹脂に大量に充填することができず、したがつて電子部品封止用樹脂組成物に利用することができないということが知られている。

また、上記湿式シリカは、これに残存するアルカリイオンを半導体などの電子部品封止用樹脂のための充填剤として要求されるまでに除去するところが不可能に近く純度的にも不適当である。

さらに合成シリカとして合成石英を粉碎してなるものをあげることができるが、このものは前述

- 4 -

熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂100重量部にこの第1発明の合成シリカを50～800重量部添加してなる電子部品封止用樹脂組成物に関する第2発明とよりなるものである。

これを説明すると、本発明者らは、平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の非常に細かい微粉末シリカを電子部品封止用樹脂組成物の充填剤として利用できるように試意検討を重ねた結果、微粉末シリカを $1\text{ }\mu\text{m} \sim \text{数}\text{ }\mu\text{m}$ の大きさの団粒状に造粒するかあるいは水などの液体を添加し混練することによつて塊状の可塑物としたのち、これを1000～1800℃の温度で焼成することによつて、平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ のシリカ粉末もできることを見出して本発明を完成させたものである。

本発明の第1発明の合成シリカを作るための始発材料とされるけい素化合物としては、例えば式 $R_2SiX_4-\epsilon$ (ここにRは水素原子または一価炭

- 8 -

- 6 -

化水素基、Xは加水分解性を有する原子もしくは基、Lは0～3)で示されるシラン化合物あるいは該シラン化合物の1種もしくは2種以上を加水分解して得られるシロキサン化合物を挙げることができ、具体的にはテトラクロロシラン($SiCl_4$)、トリクロロシラン($HSiCl_3$)、メチルトリクロロシラン(CH_3SiCl_3)、ジメチルシクロロシラン[$(CH_3)_2SiCl_2$]、テトラメトキシシラン[$Si(OCH_3)_4$]、メチルトリメトキシシラン[$CH_3Si(OCH_3)_3$]、オクタメチルシクロロテトラシロキサン



などが例示され、これはその一種または二種以上の混合物として使用することができる。

上記したようなけい素化合物を用いて微粉末シリカを合成するにあたっては種々の方法を採用することができこれには例えば精製したけい素化合

- 7 -

ている方法、例えば転動型造粒法、流動層型造粒法、押し出し型造粒法、圧縮型造粒法、粉碎型造粒法あるいは噴射型造粒法などを採用することができる。最も簡便には微粉末シリカに適当量の水分を添加し混練して得られる可塑物を平面を呈する板状体などに均一に広げたのち、厚い板状に固化させついでこれを適当な大きさに粉碎する方法があげられる。

この際の添加水分量は、微粉末シリカの粒子径によつて異なるが、一般的にはシリカ100重量部に対し、10～600重量部とすることが好ましい。水分が少ない場合には充分な粘結度を得ることができないが、過剰の場合にはスラリー状となりバットなどの容器に流し込むことができる。しかし必要以上の水分は乾燥を遅らせるだけで無意味である。

このように、微粉末シリカは水を加えることによつて容易に複雑し、そのかさも縮小させること

特開昭59-23403 (3)
物を常法により加水分解したのち(湿式法)、温度1000℃未満で加熱(仮焼)する方法あるいは精製したけい素化合物を酸水素炎などにより分解する方法(乾式法)などをあげることができ、これらは湿式法で除去することができないような有根基含有けい素化合物特に好適である。

なお、これらの方法により得られる微粉末シリカはいずれもその平均粒子径が1μm以下のきわめて微細でかさ密度の小さなものであることからバッテ焼成する場合にも飛散しやすい上に静電気を帯びやすいため取扱いが困難でしかもかさ比重が小さいため大容量の焼成炉が必要であり、また熱伝導性が小さいことから効率が悪いという欠点がある。

これを解決するためには微粉末シリカを団粒状または塊状に成形(造粒)したのち焼成することが有効である。

この成形(造粒)方法としては従来から知られ

- 8 -

ができる。例えば、ヒュームドシリカは通常、かさ密度が0.05g/cm³程度であるが、3倍量程度の水と混練することによつて20～30%に収縮する。またこの混練物を風乾することによつてさらに20%に収縮させることができる。このようにしてヒュームドシリカのかさ密度の10倍ほどの粒状あるいは塊状とすることができます、この結果として焼成工程での処理能力を10倍以上に改善することができるようになる。

前記のようにして得た粒あるいは塊を風乾あるいは100℃以下の温度で乾燥するか、またはそのままの状態で温度1000～1800℃、好ましくは1200～1600℃で焼成する。これは1000℃未満では充分な粒子間の凝固が得られず、逆に1800℃以上では全体が一体化するまで溶融し次工程が困難となるほか完結し必要以上の高温は熱コストの面から不利となるからである。

このような条件で焼成すると原料の調整1～10

- 9 -

- 10 -

μ ～程度の微粉状物から数mm以上の塊状物が得られるが、粒径の大きなものは粉碎、分級することにより電子部品封止用樹脂組成物に好適とされる合成シリカとして取得することができる。

なお、結晶化温度領域を短時間で通過させれば非晶質シリカを、また長時間かつて通過させればクリストバライトを主成分とする結晶質合成シリカを得ることができ熱伝導性の大きなシリカをも得ることができる。

また、合成シリカとしてハロゲン含有量の少ないものを得ようとする場合には始発原料としてテトラエトキシシランなどのハロゲン原子を含まないものを使用すればよい。

本発明における第2発明としての電子部品封止用樹脂組成物は、この合成シリカを熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂に配合することによって得られるが、この樹脂としては従来電子部品封止用として使用されているものでよく、これには例えば

- 11 -

上記した本発明の樹脂組成物は、配合後適宜の形状に成形されるが、これによる電子部品の封止は従来公知の注形成形、射出成形、圧縮成形、トランスクーラー成形のいずれでも行うことができ、これによれば、熱の放出によるソフトエラーの発生が全くない樹脂封止された電子部品を容易に得ることができるという効果が与えられる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中に用いる部はいずれも重量部を示したものである。

実施例 1

三重管構造のバーナにH₂およびO₂をそれぞれ4L/分、2L/分で供給して酸素炎を形成させ、この中心部にCS₂Cl₂をガス状で供給し、(供給量500mL/分)火炎加水分解を行ない微粉末シリカを生成させた。この微粉末シリカは耐熱性基板上に堆積させて蓄集した。この場合、微粉末シリカは平均粒子径が約0.2μmであった。この微粉末シリカ1000部に対して水5.20部

エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、エポキシシリコーン樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などの熱可塑性樹脂があげられる。

本発明の電子部品封止用樹脂組成物は上記した有機樹脂と前記した合成シリカを配合することによって得られる。この合成シリカの配合量はこの組成物の膨張係数を低くし、これに良好な熱放散性を付与するという見地からできるだけ多量となることがよいが、800重量部以上の充填はこの組成物の成形性をわるくするほか、その機械的特性を劣化させるおそれがあり、その100重量部以下の配合ではその効果が十分に達成されないので、これは有機樹脂100重量部に対し合成石英粉末50～800重量部、特に100～500重量部の範囲とすることがよい。

なお、この組成物には必要に応じ各種の添加剤、例えば着色剤、難燃剤、触媒剤を添加してもよい。

- 12 -

を添加し泥状物とし、四角なパットに流し込み3日間風乾し、厚さ約1cmの板状固体を得た。これを粉碎し1辺が2～3cmないしはこれよりも小さい立方体状塊状物としたのち、マグフル炉に入れて1400℃で1hr焼成を行なつたところ、緻密なガラス状の焼結体が得られた。これをメノウ乳鉢で粉碎したところ、平均粒子径が20μmの合成シリカ粉末が得られた。

つぎに、上記で得た合成シリカ粉末300部に、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(商品名ECCN102)100部、フェノールノボラック樹脂(商品名TD2093)50部、2-フェニルイミダゾール1部、カルナバワックス2部、カーボンブラック2部、3-グリジドオキシプロピルトリメトキシシラン1部を添加配合してなる配合物を80℃に加熱した8インチロールにて5分間混練後シート状で取り出したのち粉碎し、電子部品封止用樹脂組成物を得た。

- 13 -

- 10 -

- 14 -

実施例 2

エチルシリケートを触媒量のアンモニアの存在下で脱イオン水に搅拌しながら落下した。生成するゲル状の加水分解物を脱イオン水で十分に水洗したのち乾燥し、ゲル粉末を得た。そのゲル粉末1000部に水1850部を加え直徑約10mmの棒状に押し出してそのままマツタル炉に入れ1400°Cで1hr焼成を行なつたところ、多孔質ガラス状の焼結体が得られた。これをメノウ乳鉢で粉碎したところ、平均粒子径が8μmの合成シリカ粉末が得られた。この合成シリカ粉末中のハロゲン含有量を定量したところ、2ppm以下であつた。この合成シリカ粉末を充填剤として使用したほかは実施例1と同様な配合組成からなる電子部品封止用樹脂組成物を得た。

実施例 3

実施例1の合成シリカ微粉末の代りに市販のヒュームドシリカ(商品名Aerosil 380)を使

- 15 -

ヒュームドシリカ(Aerosil 200)1173部に水307部を加え、よく混練して、タグレットマシンで20mm×12.5mmのタブレットとしたのち、80°Cで24hr乾燥したのち、1300°Cで1hr焼成を行なつたところ、粒状の焼結体が得られた。これを粉碎して合成シリカ粉末を得た。このものの平均粒子径は5μmであつた。これを充填剤として使用したほかは実施例1と同様な配合組成からなる電子部品封止用樹脂組成物を得た。

実施例 5

ヒュームドシリカ(Aerosil 200)100部に水100部を加えてよく混合した。このものは見かけの体積は約1/4になつたが未だ粉状で成形できなかつた。これを1350°Cで3時間焼成し冷却後、X線で結晶形を調べた。その結果鋸い結晶存在のピークを示した。これは実施例1, 2, 3, 4には見られないものであつた。この粉末は

用した。このヒュームドシリカ(見かけ比重0.0586g/cm³)100部に水450部を加え良く混練して、一個の直徑が34mmの塊状に成形したのち風乾したところ、体積が収縮して直徑が25mmの塊状物となつた。この塊状物の体積は成形体の体積の1/4に収縮しており、見かけ密度は0.574g/cm³であつた。このことは、かさ密度0.059g/cm³のヒュームドシリカと比較して、同一容積の焼成炉での処理量が約10倍に改善され生産性が向上することを示している。

上記の風乾後のシリカ塊を1300°Cで1hr焼成を行なつたところガラス状の焼結体が得られた。これをメノウ乳鉢で粉碎したところ平均粒子径が13μmの合成シリカ粉末が得られた。これを充填剤として使用したほかは実施例1と同様な配合組成からなる電子部品封止用樹脂組成物を得た。

実施例 4

- 16 -

再び1600°Cまで加熱してから常温で冷却すると結晶は見られなくなつていた。

上記実施例1~4で得た樹脂組成物の特性を下記の表1及び表2に示す。

表1 クラニウム、トリウムの含有量及びα線強度

実施例	1	2	3	4
クララン含有量 (アット)	0.3	0.3	0.5	0.5
α線強度 (cm ⁻³ /hr)	0.001	0.001	0.001	0.001

表2 樹脂特性

実施例	1	2	3	4
スペイナルフロー (インチ)	35	30	30	25
曲げ強度(kg/cm ²)	2.5	1.40	1.20	0.80

体積抵抗率(Ω·cm) 0.5×10¹⁴ 1.0×10¹⁴ 0.3×10¹⁴ 0.3×10¹⁴

(150°C)

- 17 -

- 18 -

手続補正書

昭和58年 1月 18日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許請求133249号

2. 発明の名称 合成レリカおよびこれを含有してなる
電子部品封止用樹脂組成物

以上

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地
東洋ビル(電話東京(270) 0856 0889)氏名  山本亮一

5. 補正命令の日付

「自免」

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

別紙の通り

(1) 第10頁下から4~3行の「全体が一体化する
まで溶融した工程が困難となるほか」を「既結成
」と補正する。

(2) 第11頁5行の「通包」を「通過」と補正する。
(3) 第12頁12行の「100度部」を「50度
度部」と補正する。